

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-292638

(43)Date of publication of application : 15.10.2003

(51)Int.Cl.

C08J 5/18
// C08L 67:00

(21)Application number : 2002-095591

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 29.03.2002

(72)Inventor : ONODERA MINORU
YOSHIKAWA ATSUSO

(54) HIGH HEAT-RESISTANT FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a film which is composed of a thermoplastic liquid crystal polymer and has a high degree of heat resistance.

SOLUTION: The film is formed of a thermoplastic polymer capable of forming an optically anisotropic molten phase and provided with heat treatment, and meets the relationships (1) and (2): $(Ca-Cp)/Ca \geq 0.7$ and $(Da-Dp)/Dp \geq 0.005$ when the degree of crystallinity and density of the film before heat treatment are taken as Cp and Dp, respectively, and the degree of crystallinity and density of the film after heat treatment are taken as Ca and Dp, respectively.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is formed from thermoplastic polymer which can form a melt phase of optical anisotropy. A film with which it is a film it comes to give heat treatment to, and these are satisfied of the following expressions of relations (1) and (2) when a degree of crystallinity and density of a film after Cp, Dp, and heat treatment are set to Ca and Da for a degree of crystallinity and density of a film before heat treatment, respectively.

$(Ca-Cp)/Ca \geq 0.7$ (1)

$(Da-Dp)/Dp \geq 0.005$ (2)

[Claim 2] The film according to claim 1 whose transmission rate of oxygen of a film after heat treatment and nitrogen is all below 40 cm^3 , 20 micrometer/ m^2 , and day-atm at 100 **.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]
[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the film which has the outstanding GASUBARIA nature in which it is formed from the thermoplastic polymer (this is hereafter called a thermoplastic liquid crystal polymer for short) which can form the melt phase of optical anisotropy, and comes to give heat treatment to. It has electric nature of outstanding low moisture absorption, heat resistance, chemical resistance and lower dielectric constant, and low dielectric loss, and heat resistance has thermoplastic high character, and since the gas-barrier film by this invention is easy to process, it is useful as the circuit board of a semiconductor, its sealing agent, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art]gas-barrier ***** with advanced former and thermoplastic liquid crystal polymer --- it not only has extremely low hygroscopicity, but in the characteristics, such as heat resistance, a high frequency characteristic, and chemical resistance, it is known rather than existing general-purpose resin that it is high definition.

[0003]In recent years, the thermoplastic liquid crystal polymer which has these outstanding features attracts attention as a useful material in electrical and electric equipment, the electronic field, etc., and is beginning to be produced commercially in part. As the example, electric electronic components, such as electronic circuit board materials, such as hermetic seal material of various gas and a flexible printed wiring board, a connector, and a socket, can be mentioned, and it is usually used with the gestalt of a film. The thing especially which water absorption is dramatically low as compared with other polymer, and is excelled in moisture absorption dimensional stability in the electronic circuit board use, The features, like having the electrical property in which the dielectric constant and the dielectric dissipation factor were low excellent in especially the high frequency region, and heat lamination can be carried out with metal, such as copper foil, without using adhesives are harnessed.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]As for a thermoplastic liquid crystal polymer, although it is effectively used in the above uses, when used under the harsh environments outside installation, for mount, etc., it is desirable to consider it as the mold goods which have advanced heat resistance. A deer is carried out, and this invention consists of thermoplastic liquid crystal polymers, and let it be SUBJECT to provide the film which has advanced heat resistance.

[0005]

[Means for Solving the Problem]According to this invention, above-mentioned SUBJECT is formed from a thermoplastic liquid crystal polymer, When it is a film it comes to give heat treatment to and a degree of crystallinity and density of a film after Cp, Dp, and heat treatment are set to Ca and Da for a degree of crystallinity and density of a film before heat treatment, respectively, It is solved by providing a film with which these are satisfied of the following expressions of relations (1) and (2).

$(Ca - Cp) / Ca \geq 0.7$ (1)

$(Da - Dp) / Dp \geq 0.005$ (2)

[0006]

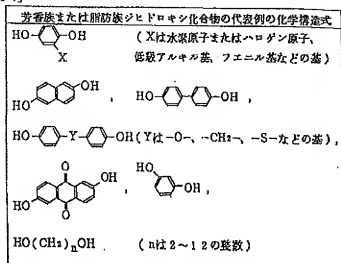
[Embodiment of the Invention]Although the raw material in particular of the thermoplastic liquid

crystal polymer film used for this invention is not limited, as the example, The publicly known thermotropic liquid crystal polyester led from the compound classified into (4) from (1) illustrated below and its derivative and thermotropic liquid crystal polyester amide can be mentioned. However, in order to obtain the polymer which can form the melt phase of anisotropy optically, it cannot be overemphasized that a suitable combination of a repeating unit is needed.

[0007](1) Aromatic series or an aliphatic dihydroxy compound (the example of representation is referring to Table 1)

[0008]

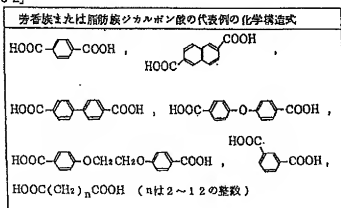
[Table 1]



[0009](2) Aromatic series or aliphatic dicarboxylic acid (the example of representation is referring to Table 2)

[0010]





[Table 2]



[0011](3) Aromatic aromatic hydroxycarboxylic acid (the example of representation is referring to Table 3)

[0012]

[Table 3]

芳香族ヒドロキシカルボン酸の代表例の化学構造式		
	<p>(Xは水素原子またはハロゲン原子、 低級アルキル基、フェニル基などの基)。</p>	
		

[0013](4) Aromatic diamine, aromatic hydroxylamine, or aromatic aminocarboxylic acid (the example of representation is referring to Table 4)

[0014]

[Table 4]

芳香族ジアミン、芳香族ヒドロキシアミン または芳香族アミノカルボン酸の代表例の化学構造式		
$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$

[0015] Copolymer (a) - (e) which has a structural unit shown in Table 5 as an example of representation of the thermoplastic liquid crystal polymer obtained from these raw material compounds can be mentioned.

[0016]

[Table 5]

熱可塑性液晶ポリマーの代表例	
(a)	$\text{-(OC-C}_6\text{H}_4\text{-CO)-[OCH}_2\text{CH}_2\text{O-(OC-C}_6\text{H}_4\text{-O)]-共重合体}$
(b)	$\text{-(O-C}_6\text{H}_4\text{-CO)-[CO-C}_6\text{H}_3\text{(CO)-O]-共重合体}$
(c)	$\text{-(O-C}_6\text{H}_4\text{-CO)-[OC-C}_6\text{H}_4\text{-CO-CO-C}_6\text{H}_4\text{(CO)-CO]-共重合体}$
(d)	$\text{[CO-C}_6\text{H}_3\text{(CO)-O]-[OC-C}_6\text{H}_4\text{-CO-O-C}_6\text{H}_4\text{-NH]-共重合体}$
(e)	$\text{-(O-C}_6\text{H}_4\text{-CO)-[OC-C}_6\text{H}_4\text{-CO-O-C}_6\text{H}_4\text{-Y-C}_6\text{H}_4\text{-O]-共重合体}$ (Yは-O-, -CH ₂ -, -S-などの基)

[0017] As a thermoplastic liquid crystal polymer used for this invention, what especially has the melting point within the limits of about 250 - 350 °C of abbreviation is [within the limits of about 200 - 400 °C of abbreviation] preferred.

[0018] The thermoplastic liquid crystal polymer film used for this invention is obtained by carrying out extrusion molding of the thermoplastic liquid crystal polymer. Although arbitrary extrusion

methods are used for this purpose, the well-known T-die film production extending method, the lamination object extending method, a tubular film process, etc. are industrially advantageous. Especially in the lamination object extending method or a tubular film process. Since stress is applied not only to the direction of a mechanical shaft of a film (it abbreviates to MD directions hereafter) but to the transverse direction (it abbreviates to a TD direction hereafter) which intersects perpendicularly with this, the film which the balance of the mechanical properties between MD directions and a TD direction and a thermal property was able to take can be obtained. Especially, the balance of the mechanical properties [molecular orientation degree / SOR / thermoplastic liquid crystal polymer film / 1.3 or less] between MD directions and a TD direction and a thermal property is good.

[0019] Here, it is the value which said the index which gives the degree of molecular orientation and took objective thickness into consideration unlike the conventional MOR (Molecular Orientation Ratio) in the molecular orientation degree SOR (Segment Orientation Ratio). The calculating method of the above-mentioned molecular orientation degree SOR is explained below.

[0020] First, in well-known microwave molecular orientation degree measuring apparatus, a thermoplastic liquid crystal polymer film is inserted into a microwave resonance waveguide so that a film plane may become vertical in the direction of movement of microwave, and the electric field strength (microwave transmission intensity) of the microwave which penetrated this film is measured. And based on this measured value, m value (a refractive index is called) is computed by a following formula.

$$m = (Z_0 / \pi) \times [1 - \text{numax} / \text{nuo}]$$

However, when a device constant and π change objective average thickness and, as for Z_0 , numax changes the pitch of microwave, the pitch which gives the maximum microwave transmission intensity, and nuo are pitch which gives the maximum microwave transmission intensity at the time of average thickness zero (namely, when there is no object).

[0021] Next, the vibrating direction of microwave when the angle of rotation of the object to the vibrating direction of microwave is 0 degree that is, An objective molecule is the direction which orientation is improved most, m value in case m_0 and an angle of rotation are 90 degrees about m value when the direction which gives the minimum microwave transmission intensity has agreed is made into m_{90} , and the molecular orientation degree SOR is computed by m_0 / m_{90} .

[0022] The above-mentioned molecular orientation degree SOR 1.3 or less thermoplastic liquid crystal polymer film. Since the balance of the mechanical properties in the above-mentioned MD directions and a TD direction and a thermal property is good, since it is not restrained by direction (the direction in every direction) of a film from the isotropic character of a film, the flexibility of a design of a printed circuit becomes large, and practicality is higher. When using it for the precise circuit board which needs to abolish the curvature at the time of heating, it is desirable that it is $0.9 \leq \text{SOR} < 1.03$.

[0023] Although the thing of arbitrary thickness may be sufficient as the thermoplastic liquid crystal polymer film used in this invention and it also includes the thing of 1 mm or less of tabular or a sheet shaped, it is preferred that it is the thickness within the limits of 10-150 micrometers, and it is more preferred that it is the thickness within the limits which are 15-75 micrometers. It can also be considered as the thing of the thickness which is made to laminate two or more films of the 10-150-micrometer-thick range, and is considered as a request.

[0024] Heat treatment is performed to the thermoplastic liquid crystal polymer film manufactured by the above-mentioned method, and it is made it with the film of high heat resistance. As for the temperature of heat treatment, it is preferred to carry out within the limits of a temperature higher 5°C than the melting point from a temperature lower 20°C than the melting point of the thermoplastic liquid crystal polymer which constitutes a film. As for the time of heat treatment, it is preferred that it is 5 hours or more. By heat-treating under such conditions, a degree of crystallinity and density are fully raised and the film which has advanced heat resistance can be obtained simple. Heat treatment temperature may be held to a fixed temperature through between heat treatments, and may be suitably changed according to time.

[0025]Heat treatment can be carried out using a hot air drying furnace, a ceramic heater, heat pressing, etc., for example. It may carry out by being immersed into heat carriers, such as oil.

[0026]Heat treatment may be carried out to an independent film and a thermoplastic liquid crystal polymer film may be carried out in the state where the base material was made to contact. When using a base material, a base material may be contacted on one side of a film, and a base material may be contacted to both sides of a thermoplastic liquid crystal polymer film. A base material may cover the whole surface of a film and may be contacted to a part. As a base material, what consists of high-heat-resistance resin, such as mineral matter; polyimide, such as metal; glass, such as copper, silver, gold, iron, nickel, and aluminum, etc. can be illustrated. A planate thing is preferred although there is no restriction in particular as shape of a base material. A base material is separated from a thermoplastic liquid crystal polymer film by request after heat treatment.

[0027]Although the above-mentioned heat treatment can also be carried out under activity atmosphere like [in the atmosphere], it is desirable to carry out under an inert atmosphere. An inert atmosphere means the inside of inactive gas, such as nitrogen and argon, or the bottom of decompression, and it says that activated gas, such as oxygen, is below 0.1 volume %. Especially as inactive gas, the heating nitrogen gas of not less than 99.9% of purity is used suitably.

[0028]A degree of crystallinity and density are raised by heat treatment which the film of this invention described above. The expression of relations (1) and (2) with which these described above the degree of crystallinity and density of the film after heat treatment when the degree of crystallinity and density of a film after Cp and Dp, and heat treatment were set to Ca and Da, respectively is satisfied. The degree of crystallinity of a film is a parameter computed based on the diffraction intensity curve produced by wide angle X-ray analysis analyzing a thermoplastic liquid crystal polymer film. The improvement in a degree of crystallinity supports that the higher order structure of a film increases, and contributes to heat-resistant improvement. The film of this invention requires that a degree of crystallinity should increase as shown in an expression of relations (1). In the physical properties under an elevated temperature, for example, 100 **, when there is less rate of increase of a degree of crystallinity than the range shown with an expression of relations (1), the fall of gas barrier property is seen.

[0029]The film of this invention requires that density should increase as shown in an expression of relations (2). The improvement in density supports reduction of the three-dimensional interval of that the higher order structure of a film increases, and thermoplastic liquid crystal polymer molecules, and contributes to heat-resistant improvement. In the physical properties under an elevated temperature, for example, 100 **, when there is less rate of increase of density than the range shown with an expression of relations (2), the fall of gas barrier property is seen.

[0030]In the case of the film (mold goods) which consists of common organic polymer, it is known that gas permeation speed becomes large, so that the size of the molecule of gas is small, and gas permeation speed will become small, so that the interval of the molecules which constitute polymer is narrow. Since gas permeation speed also becomes large since the molecular motion of gas becomes intense so that temperature is high, and the interval of the molecules of polymer becomes large by thermal agitation, it becomes easy to penetrate a gas molecule.

[0031]The transmission rate of oxygen in the film after heat treatment and nitrogen the thermoplastic liquid crystal polymer film of this invention, Each has the advanced gas barrier property of below 40-cm3.20 micrometer/m 2 and day-atm at 100 **, and it is useful especially in the use as which the gas cutoff under an elevated temperature is required. Specifically, it is useful as the circuit board for semiconductor mounting the use under an elevated temperature is assumed to be.

[0032]

[Example]Hereafter, although an example explains this invention in detail, this invention is not limited at all by these examples. The gas-barrier ** heat resistance, the degree of crystallinity, and density of the film were measured by the following methods.

(a) The room temperature of gas-barrier oxygen and nitrogen or the transmissivity at 100 ** was measured according to the method of JIS K7126.

(b) The heat-resistant film was judged in size of 3 cm x 3 cm, it settled for 1 minute on the solder heated to a predetermined temperature, and the state of the film was observed visually. Change and the swelling temperature by which modification begins to be observed of hue were recorded as a heat-resistant index. It excels in heat resistance, so that this temperature is high.

(c) Using degree-of-crystallinity wide angle X-ray diffractometer, it asked for all the scattering intensity curves of the X-rays of a film, and asked for total (S1) of the peak area. Subsequently, by heating a film more than the melting point and quenching it, it was considered as amorphous state, asked for all the scattering intensity curves of X-rays like the above, and asked for total (S2) of the peak area. From these values, the degree of crystallinity was computed according to the following formulas.

$(S1-S2) / S1 \times 100 (\%)$

(d) Make the density gradient tube which gave the density gradient of density chloroform and a carbon tetrachloride immerse a film, and measure the height which sedimented. The density of the film was computed in the unit of 1/100 from the height of the analytical curve acquired from the height of the normal density ball, and a film.

[0033]By the copolymer of reference example para-hydroxybenzoic acid and 6-hydroxy-2-naphthoic acid, the melting point carried out inflation film production of the thermoplastic liquid crystal polymer which is 280 °C at 20kg/o'clock of discharge quantity on conditions 2.09 times the vertical draw magnification [one 4.77 times the lateral orientation magnification / melt extruding and / of this, and] of this. Average thickness obtained 50 micrometers, thickness distribution obtained 7%, and the molecular orientation degree SOR obtained the film of 1.05. Let this thermoplastic liquid crystal polymer film be the film A.

[0034]It took out, after settling the film A obtained by example 1 reference example into 280 °C hot air drying equipment and holding it for 6 hours. The evaluation result of the obtained film is shown in Table 6.

[0035]It took out, after holding the film A obtained by example 2 reference example in 280 °C hot air drying equipment for 4 hours, carrying out temperature up of the temperature of a dryer to 285 °C and holding it for 4 hours. The evaluation result of the obtained film is shown in Table 6.

[0036]It evaluated without heat-treating the film A obtained by comparative example 1 reference example. The evaluation result of the obtained film is shown in Table 6.

[0037]It took out, after holding the film A obtained by comparative example 2 reference example in 200 °C hot air drying equipment for 1 hour. The evaluation result of the obtained film is shown in Table 6.

[0038]It took out, after holding the film A obtained by comparative example 3 reference example in 280 °C hot air drying equipment for 1 hour. The evaluation result of the obtained film is shown in Table 6.

[0039]It took out, after holding the film A obtained by comparative example 4 reference example for 5 minutes in 300 °C hot air drying equipment. The evaluation result of the obtained film is shown in Table 6.

[0040]

[Table 6]

	ガス透過速度 (窒素, 酸素) ($\text{cm}^3 \cdot 20 \mu\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}^{-1}$)		結晶化度 (%)	密度 (g/cm^3)	耐熱性 (°C)
	窒素	100°C			
実施例 1	0.3	40	51	1.407	300
実施例 2	0.2	30	60	1.409	320
比較例 1	0.8	100	20	1.400	260
比較例 2	0.8	100	32	1.400	260
比較例 3	0.8	100	35	1.400	260
比較例 4	0.8	100	35	1.400	260

[0041]from the result of Table 6, the degree of gas permeation of oxygen or nitrogen also sets the film of this invention obtained in Examples 1 and 2 under an elevated temperature as compared with the film obtained by the comparative examples 1-4 -- a considerable grade -- it is low and solder heat resistance is also improving. It turns out that it has advanced heat resistance.

[0042]

[Effect of the Invention]According to this invention, it is formed from a thermoplastic liquid crystal polymer, and the film which has advanced heat resistance is provided.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

WRITTEN AMENDMENT

----- [Written amendment]

[Filing date]April 3, Heisei 14 (2002.4.3)

[Amendment 1]

[Document to be Amended]Specification

[Item(s) to be Amended]Claim 1

[Method of Amendment]Change

[Proposed Amendment]

[Claim 1]It is formed from thermoplastic polymer which can form a melt phase of optical anisotropy, A film with which it is a film it comes to give heat treatment to, and these are satisfied of the following expressions of relations (1) and (2) when a degree of crystallinity and density of a film after Cp, Dp, and heat treatment are set to Ca and Da for a degree of crystallinity and density of a film before heat treatment, respectively.

$(Ca - Cp) / Cp \geq 0.7$ (1)

$(Da - Dp) / Dp \geq 0.005$ (2)

[The amendment 2]

[Document to be Amended]Specification

[Item(s) to be Amended]0005

[Method of Amendment]Change

[Proposed Amendment]

[0005]

[Means for Solving the Problem]According to this invention, above-mentioned SUBJECT is formed from a thermoplastic liquid crystal polymer, When it is a film it comes to give heat treatment to and a degree of crystallinity and density of a film after Cp, Dp, and heat treatment are set to Ca and Da for a degree of crystallinity and density of a film before heat treatment, respectively, It is solved by providing a film with which these are satisfied of the following expressions of relations (1) and (2).

$(Ca - Cp) \text{ --- } / Cp \geq 0.7$ (1)

$(Da - Dp) \text{ --- } / Dp \geq 0.005$ (2)

[Amendment 3]

[Document to be Amended]Specification

[Item(s) to be Amended]0028

[Method of Amendment]Change

[Proposed Amendment]

[0028]A degree of crystallinity and density are raised by heat treatment which the film of this invention described above, The expression of relations (1) and (2) with which these described above the degree of crystallinity and density of the film before heat treatment when the degree of crystallinity and density of a film after Cp and Dp, and heat treatment were set to Ca and Da, respectively is satisfied. The degree of crystallinity of a film is a parameter computed based on the diffraction intensity curve produced by wide angle X-ray analysis analyzing a thermoplastic liquid crystal polymer film. The improvement in a degree of crystallinity supports that the higher order structure of a film increases, and contributes to heat-resistant improvement. The film of this invention requires that a degree of crystallinity should increase as shown in an expression of relations (1). In the physical properties under an elevated temperature, for example, 100 **, when there is less rate of increase of a degree of crystallinity than the range shown with an expression of relations (1), the fall of gas barrier property is seen.

[Amendment 4]

[Document to be Amended]Specification

[Item(s) to be Amended]0031

[Method of Amendment]Change

[Proposed Amendment]

[0031]The transmission rate of oxygen in the film after heat treatment and nitrogen the thermoplastic liquid crystal polymer film of this invention, Each has the advanced gas barrier property of below 40 cm³, 20 micrometer/m², and day-atm at 100 **, and it is useful especially in the use as which the gas cutoff under an elevated temperature is required. Specifically, it is useful as the circuit board for semiconductor mounting the use under an elevated temperature is assumed to be.

[Translation done.]

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-292638

(P2003-292638A)

(43) 公開日 平成15年10月15日 (2003.10.15)

(51) Int.Cl. ¹	識別記号	F I	テラート (参考)
C 0 8 J 5/18	C E Z	C 0 8 J 5/18	C E Z 4 F 0 7 1
// C 0 8 L 67:00		C 0 8 L 67:00	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2002-95591(P2002-95591)	(71) 出願人	000001085 株式会社クラレ
(22) 出願日	平成14年3月29日 (2002.3.29)		岡山県倉敷市酒津1621番地
		(72) 発明者	小野寺 稔 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
		(72) 発明者	吉川 淳夫 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
		(74) 代理人	100087941 弁理士 杉本 修司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高耐熱性フィルム

(57) 【要約】

【課題】 熱可塑性液晶ポリマーからなり、高度の耐熱性を有するフィルムを提供する。

【解決手段】 光学的異方性の溶融相を形成し得る熱可塑性ポリマーから形成され、熱処理が施されてなるフィルムであって、熱処理前のフィルムの結晶化度および密度をそれぞれ C_p 、 D_p 、熱処理後のフィルムの結晶化度および密度をそれぞれ C_a 、 D_a としたとき、 $(C_a - C_p) / C_p \geq 0.7 \cdots (1)$ 、 $(D_a - D_p) / D_p \geq 0.005 \cdots (2)$ の関係式を満足する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光学的異方性の溶融相を形成し得る熱可塑性ポリマーから形成され、熱処理が施されてなるフィルムであって、熱処理前のフィルムの結晶化度および密度をそれぞれ C_p 、 D_p 、熱処理後のフィルムの結晶化度および密度をそれぞれ C_a 、 D_a としたとき、これらが以下の関係式 (1) および (2) を満足するフィルム。

$$(C_a - C_p) / C_a \geq 0.7 \quad (1)$$

$$(D_a - D_p) / D_p \geq 0.005 \quad (2)$$

【請求項 2】 熱処理後のフィルムの酸素と窒素の透過速度が 100°C でいずれも $40\text{ cm}^3 \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である請求項 1 に記載のフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光学的異方性の溶融相を形成し得る熱可塑性ポリマー（以下、これを熱可塑性液晶ポリマーと略称する）から形成され、熱処理が施されてなる、優れたガスバリア性を有するフィルムに関する。本発明によるガスバリア性フィルムは、優れた低吸湿性、耐熱性、耐薬品性、および低誘電率、低誘電損失という電気的性質を有し、耐熱性が高く熱可塑性の性質を有し加工が容易であることから、半導体の回路基板やその封止材などとして有用である。

【0002】

【従来の技術】 従来、熱可塑性液晶ポリマーは、高度なガスバリア性および極度に低い吸湿性を有するだけではなく、耐熱性、高周波特性、耐薬品性などの特性においても、既存の汎用樹脂よりも高品位であることが知られている。

【0003】 近年、これらの優れた特長を有する熱可塑性液晶ポリマーは、電気・電子分野などにおいて有用な材料として注目され、一部製品化され始めている。その具体例としては、各種ガス類の気密封止材料、フレキシブルプリント配線板などの電子回路基板材料、コネクタやソケットなどの電気・電子部品を挙げることができ、通常、フィルムの形態で利用される。なかでも、電*

* 子回路基板用途では、他のポリマーと比較して吸水率が非常に低くて吸湿寸法安定性に優れていること、特に高周波領域において誘電率や誘電正接が低く優れた電気特性を有していること、および接着剤を用いずに銅箔などの金属と熱積層できることなどの特長が活かされている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 熱可塑性液晶ポリマーは、上記のような用途において有効に使用されるが、屋外設置、車載用等の過酷な環境下で使用される場合、高度の耐熱性を有する成形品とすることが望ましい。しかし本発明は、熱可塑性液晶ポリマーからなり、高度の耐熱性を有するフィルムを提供することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、上記の課題は、熱可塑性液晶ポリマーから形成され、熱処理が施されてなるフィルムであって、熱処理前のフィルムの結晶化度および密度をそれぞれ C_p 、 D_p 、熱処理後のフィルムの結晶化度および密度をそれぞれ C_a 、 D_a としたとき、これらが以下の関係式 (1) および (2) を満足するフィルムを提供することによって解決される。

$$(C_a - C_p) / C_a \geq 0.7 \quad (1)$$

$$(D_a - D_p) / D_p \geq 0.005 \quad (2)$$

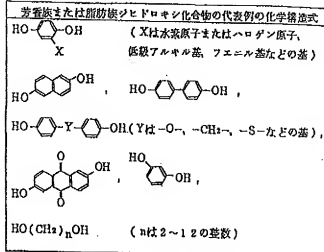
【0006】

【発明の実施の形態】 本発明に使用される熱可塑性液晶ポリマーフィルムの原料は特に限定されるものではないが、その具体例として、以下に列挙する (1) から (4) に分類される化合物およびその誘導体から導かれる公知のサーモトロピック液晶ポリエステルおよびサーモトロピック液晶ポリエステルアミドを挙げることができる。但し、光学的に異方性の溶融相を形成し得るポリマーを得るためには、繰り返し単位的好適な組み合わせが必要とされることは言うまでもない。

【0007】 (1) 芳香族または脂肪族ジヒドロキシ化合物（代表例は表 1 参照）

【0008】

【表 1】

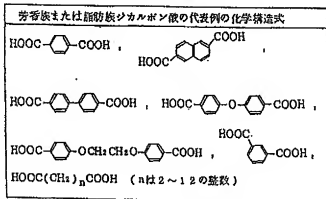


【0009】(2) 芳香族または脂肪族ジカルボン酸

* 【0010】

(代表例は表2参照)

* 【表2】

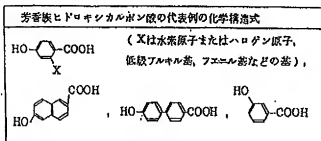


【0011】(3) 芳香族芳香族ジヒドロキシカルボン酸

※ 【0012】

(代表例は表3参照)

※ 【表3】



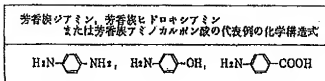
【0013】(4) 芳香族ジアミン、芳香族ジヒドロキシ

★ 【0014】

アミンまたは芳香族アミノカルボン酸 (代表例は表4参照)

【表4】

★



【0015】これらの原料化合物から得られる熱可塑性

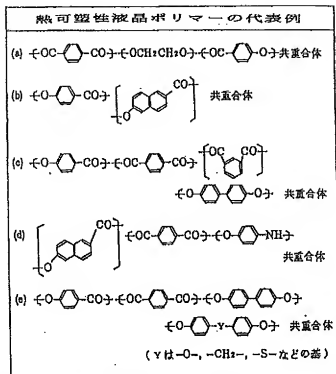
液晶ポリマーの代表例として表5に示す構造単位を有す

る共重合体 (a) ~ (e) を挙げることができる。

* 【表 5】

【0016】

*



【0017】また、本発明に使用される熱可塑性液晶ポリマーとしては、約 200 ~ 約 400 °C の範囲内、とりわけ約 250 ~ 約 350 °C の範囲内に融点を有するものが好ましい。

【0018】本発明に使用される熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、熱可塑性液晶ポリマーを押出成形して得られる。任意の押出成形法がこの目的のために利用されるが、周知の T ダイ製膜延伸法、ラミネート体延伸法、インフレーション法等が工業的に有利である。特にラミネート体延伸法やインフレーション法では、フィルムの機械軸方向（以下、MD 方向と略す）だけでなく、これと直交する横方向（以下、TD 方向と略す）にも応力が加えられるため、MD 方向と TD 方向との間における機械的性質および熱的性質のバランスのとれたフィルムを得ることができる。なかでも、分子配向度 SOR が 1.3 以下の熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、MD 方向と TD 方向との間における機械的性質および熱的性質のバランスが良好である。

【0019】ここで、分子配向度 SOR (Segment Orientation Ratio) とは、分子配向の度合いを与える指標をいい、従来の MOR (Molecular Orientation Ratio) とは異なり、物体の厚さを考慮した値である。上記の分子配向度 SOR の算出方法については、以下に説明する。

【0020】まず、周知のマイクロ波分子配向度測定機において、熱可塑性液晶ポリマーフィルムを、マイクロ

波の進行方向にフィルム面が垂直になるように、マイクロ波共振導波管中に挿入し、該フィルムを透過したマイクロ波の電場強度（マイクロ波透過強度）が測定される。そして、この測定値に基づいて、次式により、m 値（屈折率と称する）が算出される。

$$m = (Z_0 / \Delta z) \times [1 - v_{\max} / v_0]$$

ただし、Z₀ は装置定数、Δz は物体の平均厚、v_{max} はマイクロ波の振動数を変化させたとき、最大のマイクロ波透過強度を与える振動数、v₀ は平均厚ゼロのとき（すなわち物体がないとき）の最大マイクロ波透過強度を与える振動数である。

【0021】次に、マイクロ波の振動方向に対する物体の回転角が 0° のとき、つまり、マイクロ波の振動方向と、物体の分子が最もよく配向されている方向とであって、最小マイクロ波透過強度を与える方向とが合致しているときの m 値を m₀、回転角が 90° のときの m 値を m₉₀ とし、分子配向度 SOR は m₀ / m₉₀ により算出される。

【0022】上記の分子配向度 SOR が 1.3 以下の熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、上記 MD 方向と TD 方向における機械的性質および熱的性質のバランスが良好であるので、フィルムの等方的性質からフィルムの向き（縦横方向）に拘束されないためプリント配線回路の設計の自由度が大きくなり、より実用性が高い。また、加熱時の反りを無くす必要がある精密な回路基板上に使用する場合には、0.9 ≤ SOR ≤ 1.03 であることが望

ましい。

【0023】本発明において使用される熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、任意の厚みのものでよく、1mm以下の板状またはシート状のものも包含するが、10～150μmの範囲内の厚さであることが好ましく、15～75μmの範囲内の厚さであることがより好ましい。なお、厚さが10～150μmの範囲のフィルムを複数枚積層させて所望とする厚さのものですることもできる。

【0024】上記の方法によって製造された熱可塑性液晶ポリマーフィルムには、熱処理が施され、高耐熱性のフィルムとされる。熱処理の温度は、フィルムを構成する熱可塑性液晶ポリマーの熔点より20℃低い温度から同熔点より5℃高い温度の範囲内で実施することが好ましい。また、熱処理の時間は、5時間以上であることが好ましい。このような条件下で熱処理を行うことにより、結晶化度と密度が十分に高められ、高度の耐熱性を有するフィルムを簡便に得ることができる。なお、熱処理温度は、熱処理の間を通じて一定の温度に保持してもよいし、時間に応じて適宜変更してもよい。

【0025】熱処理は、例えば、熱風乾燥炉、セラミックヒータや熱プレスなどを使用して実施することができる。また、オイル等の熱媒中に浸漬することによって実施してもよい。

【0026】また、熱処理は、単独のフィルムに対して実施してもよいし、熱可塑性液晶ポリマーフィルムを支持体に接触させた状態で実施してもよい。支持体を使用する場合、フィルムの片面に支持体を接触させてもよいし、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの両面に支持体を接触させてもよい。また、支持体は、フィルムの表面全体を覆ってもよいし、一部と接触させてもよい。支持体としては、銅、銀、金、鉄、ニッケル、アルミニウム等の金属；ガラス等の無機物質；ポリイミド等の高耐熱性樹脂などからなるものが例示できる。支持体の形状としては特に制限はないが、平面状であることが好ましい。なお、支持体は、熱処理の後、所望により熱可塑性液晶ポリマーフィルムから分離される。

【0027】上記の熱処理は、大気中のような活性雰囲気下で実施することもできるが、不活性雰囲気下で実施することが望ましい。不活性雰囲気とは、窒素、アルゴン等の不活性ガス中または減圧下を意味し、酸素等の活性ガスが0.1体積%以下であることを言う。特に不活性ガスとしては、純度99.9%以上の加熱窒素気体が好適に使用される。

【0028】本発明のフィルムは、上記した熱処理によって、結晶化度および密度が高められたものであり、熱処理後のフィルムの結晶化度および密度をそれぞれCpおよびDp、熱処理後のフィルムの結晶化度および密度をそれぞれCaおよびDaとしたとき、これらが上記した関係式(1)および(2)を満足する。フィルムの結晶化度とは、熱可塑性液晶ポリマーフィルムを広角X線

解析によって分析して得られる回折強度曲線に基づいて算出されるパラメーターである。結晶化度の向上は、フィルムの高次構造が増加することに対応しており、耐熱性の向上に寄与する。本発明のフィルムは、結晶化度が、関係式(1)で示されるように増加したものであることが必要である。結晶化度の増加率が、関係式(1)で示される範囲よりも少ない場合、高温下での物性、例えば、100℃においてガスバリアー性の低下が見られる。

【0029】また、本発明のフィルムは、密度が、関係式(2)で示されるように増加したものであることが必要である。密度の向上は、フィルムの高次構造が増加することおよび熱可塑性液晶ポリマー分子間上の3次元的な間隔の減少に対応しており、耐熱性の向上に寄与する。密度の増加率が、関係式(2)で示される範囲よりも少ない場合、高温下での物性、例えば、100℃においてガスバリアー性の低下が見られる。

【0030】一般的な有機ポリマーからなるフィルム(成形品)の場合、ガスの分子のサイズが小さいほどガス透過速度が大きくなり、また、ポリマーを構成する分子間士の間隔が狭いほどガス透過速度が小さくなることが知られている。また、温度が高いほど、ガスの分子運動が激しくなるため、ガス透過速度も大きくなるし、ポリマーの分子間士の間隔が熱運動で広がるためにガス分子が透過しやすくなる。

【0031】本発明の熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、熱処理後のフィルムにおける酸素および窒素の透過速度が、100℃でいずれも40cm³・20μm/m²・day・atm以下という高度のガスバリアー性を有しており、高温下でのガス遮断が要求される用途において特に有用である。具体的には、高温下での使用が想定される半導体実装用回路基板として有用である。

【0032】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、フィルムのガスバリアー性、耐熱性、結晶化度および密度は、以下の方法により測定した。

(a) ガスバリアー性

酸素および窒素の室温または100℃における透過率をJIS K7126の方法に準じて測定した。

(b) 耐熱性

フィルムを3cm×3cmの寸法に裁断し、所定の温度に加熱したハンダ上に1分間静置し、フィルムの状態を目視で観察した。色相の変化やふくれ、変形が観察される始める温度を耐熱性の指標として記録した。この温度が高いほど耐熱性に優れている。

(c) 結晶化度

広角X線回折装置を用い、フィルムのX線の全散乱強度曲線求め、ピーク面積の総和(S1)を求めた。次いで、フィルムを熔点以上に加熱し、急冷することによ

て非晶状態とし、上記と同様にしてX線的全散乱強度曲線を求め、ピーク面積の総和(S2)を求めた。これらの値から、以下の式に従って結晶化度を算出した。

$$(S1 - S2) / S1 \times 100 \quad (\%)$$

(d) 密度

クロロホルムと四塩化炭素の密度勾配を施した密度勾配管にフィルムを浸漬させ、沈降した高さを測定する。標準密度球の高さから得た検量線とフィルムの高さからフィルムの密度を100分の1の単位で算出した。

【0033】参考例

p-ヒドロキシ安息香酸と6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の共重合物で、融点が280℃である熱可塑性液晶ポリマーを吐出量20kg/時で溶融押し出し、横延伸倍率4.77倍、縦延伸倍率2.09倍の条件でインフレーション製膜した。平均膜厚が50μm、膜厚分布が±7%、分子配向度SQRが1.05のフィルムを得た。この熱可塑性液晶ポリマーフィルムをフィルムAとする。

【0034】実施例1

参考例で得られたフィルムAを260℃の熱風乾燥機中に静置し、6時間保持した後に取り出した。得られたフィルムの評価結果を表6に示す。

*

	ガス透過速度 (窒素、酸素) ($\text{cm}^3 \cdot 20\mu\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}^{-1}$)		結晶化度 (%)	密度 (g/cm^3)	耐熱性 (℃)
	窒素	酸素			
実施例1	0.3	40	61	1.407	300
実施例2	0.2	30	60	1.409	320
比較例1	0.8	100	30	1.400	260
比較例2	0.8	100	32	1.400	260
比較例3	0.8	100	35	1.400	260
比較例4	0.8	100	35	1.400	260

【0041】表6の結果から、実施例1、2で得られる本発明のフィルムは、比較例1~4で得られるフィルムと比較して、酸素や窒素のガス透過度が高温下においても相当程度低く、かつハンダ耐熱性も向上しており、高度の耐熱性を有していることがわかる。

※

* 【0035】実施例2

参考例で得られたフィルムAを260℃の熱風乾燥機中に4時間保持した後、乾燥機の温度を285℃に昇温し、4時間保持してから取り出した。得られたフィルムの評価結果を表6に示す。

【0036】比較例1

参考例で得られたフィルムAを熱処理することなく評価した。得られたフィルムの評価結果を表6に示す。

【0037】比較例2

10 参考例で得られたフィルムAを200℃の熱風乾燥機中に1時間保持した後に取り出した。得られたフィルムの評価結果を表6に示す。

【0038】比較例3

参考例で得られたフィルムAを280℃の熱風乾燥機中に1時間保持した後に取り出した。得られたフィルムの評価結果を表6に示す。

【0039】比較例4

参考例で得られたフィルムAを300℃の熱風乾燥機中に5時間保持した後に取り出した。得られたフィルムの評価結果を表6に示す。

【0040】

【表6】

※ 【0042】

【発明の効果】本発明によれば、熱可塑性液晶ポリマーから形成され、高度の耐熱性を有するフィルムが提供される。

【手続補正書】

【提出日】平成14年4月3日(2002.4.3)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 光学的異方性の溶融相を形成し得る熱可塑性ポリマーから形成され、熱処理が施されてなるフィルムであって、熱処理前のフィルムの結晶化度および密度をそれぞれCp、Dp、熱処理後のフィルムの結晶化度および密度をそれぞれCa、Daとしたとき、これらが以下の関係式(1)および(2)を満足するフィルム。

$$(Ca - Cp) / Cp \geq 0.7 \quad (1)$$

$$(Da - Dp) / Dp \geq 0.005 \quad (2)$$

40

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、上記の課題は、熱可塑性液晶ポリマーから形成され、熱処理が施されてなるフィルムであって、熱処理前のフィルムの結晶化度および密度をそれぞれCp、Dp、熱処理後のフィルムの結晶化度および密度をそれぞれCa、Daと

50

したとき、これらが以下の関係式(1)および(2)を満足するフィルムを提供することによって解決される。

$$(C a - C p) / C p \geq 0.7 \quad (1)$$

$$(D a - D p) / D p \geq 0.005 \quad (2)$$

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】本発明のフィルムは、上記した熱処理によって、結晶化度および密度が高められたものであり、熱処理前のフィルムの結晶化度および密度をそれぞれCpおよびDp、熱処理後のフィルムの結晶化度および密度をそれぞれCaおよびDaとしたとき、これらが上記した関係式(1)および(2)を満足する。フィルムの結晶化度とは、熱可塑性液晶ポリマーフィルムを広角X線解析によって分析して得られる回折強度曲線に基づいて算出されるパラメーターである。結晶化度の向上は、フィルムの高次構造が増加することに対応しており、耐熱

性の向上に寄与する。本発明のフィルムは、結晶化度が、関係式(1)で示されるように増加したものである必要がある。結晶化度の増加率が、関係式(1)で示される範囲よりも少ない場合、高温下での物性、例えば、100℃においてガスバリアー性の低下が見られる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】本発明の熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、熱処理後のフィルムにおける酸素および窒素の透過速度が、100℃でいづれも $\frac{d O_2}{d a y \cdot a t m} \cdot 20 \mu m / m^2$ 以下という高度のガスバリアー性を有しており、高温下でのガス遮断が要求される用途において特に有用である。具体的には、高温下での使用が想定される半導体実装用回路基板として有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA02 AA43 AA48 AA57 AA82

AA89 AF02 AF08 AF09Y

AF10 AF35 AF40 AP45 AC28

AH13 AH19 BB06 BB07 BB09

BB13 BC01 BC12